

⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-149341

⑬ Int. Cl. 4

B 29 C 65/48
B 32 B 15/08

識別記号

厅内整理番号

7365-4F
2121-4F

⑭ 公開 昭和61年(1986)7月8日

審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ポリエステル樹脂フィルム被覆金属板の製造方法

⑯ 特願 昭59-272014

⑯ 出願 昭59(1984)12月25日

⑰ 発明者 田中 厚夫	徳山市江の宮町5番2号
⑰ 発明者 英 哲広	下松市大字西豊井1963番地
⑰ 発明者 久保田 治則	山口県熊毛郡熊毛町大字呼坂418番地の54
⑰ 発明者 乾 恒夫	徳山市西北山7417番地
⑰ 出願人 東洋鋼板株式会社	東京都千代田区霞が関1丁目4番3号
⑰ 代理人 弁理士 小林 正	

明細書

1. 発明の名称

ポリエステル樹脂フィルム被覆金属板の製造方法

法

2. 特許請求の範囲

(1) 二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムの片面に、水酸基、アミド基、エステル基、カルボキシル基、ウレタン基、アミノ基の1種以上を分子内に有する重合体組成物でかつ該重合体組成物が20℃において固形状で、かつ、タックフリーである該組成物を塗布した該フィルムを金属板にラミネートするに際し、該組成物塗布面が金属板に相接するようにラミネートしてなるポリエステル樹脂フィルム被覆金属板の製造方法。

(2) 该組成物の塗布量が、乾燥重量で0.1～5.0g/m²である特許請求の範囲第1項記載のポリエステル樹脂フィルム被覆金属板の製造方法。

(3) 二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムの該組成物塗布面を、220～260℃に加熱された金属板の片面あるいは両面にラミネート

することを特徴とした特許請求の範囲第1項記載のポリエステル樹脂フィルム被覆金属板の製造方法。

(4) ラミネートロールの表面温度が80～200℃である特許請求の範囲第1項記載のポリエステル樹脂フィルム被覆金属板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ポリエステル樹脂フィルム被覆金属板の製造方法に関するものであり、更に詳しくは、片面に水酸基、アミド基、エステル基、カルボキシル基、ウレタン基、アミノ基の1種以上を分子内に有する重合体組成物を塗布した二軸配向ポリエステルフィルム(以下PET-B0フィルムとよぶ)を220～260℃に加熱された金属板の片面あるいは両面にラミネートしてなるポリエステル樹脂被覆金属板に関するものである。

〔従来の技術〕

従来、製缶工業においては、ドリッキ、電解クロム酸処理銅板、アルミニウムなどの金属板に一回

あるいは複数回にわたって塗装が行われてきた。このように複数回の塗装を施すことは、焼付工程が煩雑であるばかりではなく、多大な焼付時間を必要としていた。また、塗膜形成時に多量の溶剤成分を排出するため、公害面からも排出溶剤を特別の焼却炉に導き焼却しなければならないといった欠点を有していた。これらの欠点を解決するために熱可塑性樹脂フィルムを金属板にラミネートしようとする試みがなされてきた。一例としては、ポリオレフィンフィルムを金属板にラミネートしたもの（特開昭53-141786）、共重合ポリエステルフィルムを金属板にラミネートしたもの（特公昭57-23584）あるいは、ポリエステルフィルムを接着剤を用いて金属板にラミネートしたもの（特開昭58-39448）などがある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、ポリオレフィンフィルムラミ鋼板は耐食性、耐熱性に関して満足のいくものではなく、共重合ポリエステルラミ鋼板は、コストが高く実

テレフタール酸の重縮合物であって、公知の押し出し機より押し出し加工後フィルム成型され、その後、縱、横二軸方向に延伸された後、熱固定工程を経たものであって、フィルム厚みとしては、特に制限するものではないが、5～50μmが好ましい。厚みが5μm以下の場合は、ラミネート作業性が著しく低下するとともに、充分な加工耐食性が得られない。一方、50μm以上となつた場合は、製缶分野で広く用いられているエポキシフェノール系塗料およびポリエチレン、ポリプロピレンフィルムと比較した時経済的でない。

つぎに、PET-B0フィルムに塗布される重合体組成物としては、分子内に水酸基、アミド基、エステル基、カルボキシル基、ウレタン基、アミノ基の1種以上を含んだもので、かつ、該組成物が20℃において固形状でかつタックフリーである組成物が好ましい。これらの重合体組成物としては、一例として、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ナイロン樹脂、変性ビニル樹脂、ウレタン樹脂、ユリヤ樹脂、ポリエステル樹脂などがあげら

用性に欠ける欠点を有していた。また、ポリエステルフィルムと金属板の界面に、金属粉末等を含有した接着剤層を有したポリエステルフィルムラミ鋼板は、初期密着性は確保できるもののレトルト殺菌のような高温热水処理を施すと、接着力の低下がみられること、あるいは金属粉末等を含有しているため、接着剤の薄膜塗布性に欠けるなどの欠点を有していた。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、上記の問題点を解決すべく種々検討を重ねた結果、金属板の片面あるいは両面に、金属板と相接する面に特定の組成物層を有したPET-B0フィルムを連続的にかつ高速にラミネートすることを特徴としたものである。本発明の方法で得られたポリエスチル樹脂被覆金属板は、加工密着性、加工耐食性に優れるばかりではなく、レトルト処理のような热水処理を施しても密着性が低下しない画期的なものである。以下、本発明の内容について詳細に説明する。まずPET-B0フィルムとしては、ポリエチレンクリコールと

れる。重合体組成物の形態は特に規制するものではないが、薄膜塗装をするためには、ロールコート可能な溶液状態であることが好ましい。20℃においてタック性を有した重合体組成物を用いた場合、溶液状態でPET-B0フィルムに連続的に塗布し、ドライヤーオーブンで充分に溶剤を蒸発せしめた後でも、該組成物が粘着性を示すため、フィルム巻き取り作業は可能であっても、巻きほどく作業は全く不可能となり実用には供し得ない。

つぎに、PET-B0フィルムに該組成物を溶液状態で塗布後、ドライヤーオーブンで乾燥させる工程も重要で、乾燥温度が60～150℃であることが好ましい。乾燥温度が60℃以下になつた場合は溶剤離脱性が著しく低下し作業性が大幅に低下する。一方、乾燥温度が150℃以上になつた場合は、重合体組成物の反応が乾燥工程中に著しく進み、その結果、後述の金属板への密着性が著しく低下してくる。

該重合体組成物をPET-B0フィルムに塗布する場合の稀釈溶剤としては、特に限定するもの

ではないが、ドライヤーオーブンでの乾燥性を考慮した場合、低沸点溶剤の方が好ましい。

該重合体組成物をP E T - B O フィルムへ塗布する工程は、上述の内容で満足し得るものであるが、本目的に差支えない範囲で組成物に美観性を向上させるために染料などの着色剤を添加配合してもよい。

つぎに、重合体組成物の塗布厚みは、特に重要で乾燥重量として0.1～5.0 g/m²が好ましく、さらには、0.5～2.0 g/m²が好ましい。ここで、塗布重量が0.1 g/m²以下になった場合は、P E T - B O フィルムへの連続塗布性に難点が生じ均一塗布が困難となる。一方、塗布重量が5.0 g/m²以上になった場合は、金属板とP E T - B O フィルムとを加熱一体化させた後、深絞り加工等の苛酷な加工を施すと密着力は低下する傾向にある。またP E T - B O フィルムへの塗布後、ドライヤーオーブンにおける溶剤離脱性も低下し作業性が著しく低下する。該組成物は、P E T - B O フィルムに連続的に乾燥重量が0.1～5.0 g/m²の範囲内に

クロムークロメート処理あるいは前述の有機物処理を施したアルミニウム板は、該重合体組成物との接着性に優れている。

つぎに、片面に該重合体組成物を塗布したP E T - B O フィルムを金属板にラミネートする工程においては、220～260℃、より好ましくは230～255℃に加熱された金属板の片面もしくは両面に、該重合体組成物の塗布面が金属板面に相接するようにラミネートする。ラミネート後は、急冷あるいは徐冷いずれのプロセスを経ても差し支えない。本発明の特徴の1つとして、ラミネート時に瞬時に密着力が出現し、一般に実施されているラミネート後の再加熱などの熱活性化処理を必要としない点があげられる。当然ラミネート後の再加熱処理を施しても差し支えないということはいう迄もない。ここでラミネート温度が220℃以下になった場合は、ラミネート後の密着力は殆んどなく実用には供し得ない。一方、ラミネート温度が260℃以上になった場合、P E T - B O フィルムの融点以上になり、P E T - B

塗布することは可能であるが、該組成物を連続的に板状金属板に塗布することは、非常な制約をうけ事実上困難である。

その理由としては、P E T - B O フィルムに比べて金属板の形状が平坦性に欠け本発明のような薄膜塗布性が著しく低下するためである。また、プラスチックフィルムのコーティングに比べ、金属板用コーティングは設備費が高むなど種々の欠点を有している。

つぎに、本発明に用いられる金属板としては、シート状およびコイル状の鋼板、鋼箔、鉄箔およびアルミニウム板、アルミニウム箔または、該金属板に表面処理を施したものがあげられる。特に下層が金属クロム、上層がクロム水和酸化物の二層構造をもつ電解クロム酸処理鋼板、極薄銅めっき鋼板、極薄鉄錫合金被覆鋼板、極薄クロムめっき鋼板、ニッケルめっき鋼板、亜鉛めっき鋼板、クロム水和酸化物被覆鋼板、カルボキシル基等の極性基あるいはキレート構造を有した有機物処理鋼板、あるいは、リン酸塩処理、クロム酸塩処理

Oフィルムの配向結晶がくずれやすくなり、加工密着力、加工耐食性が低下する。

金属板を220～260℃、好ましくは230～255℃の範囲内に加熱する方法としては、公知の熱風伝熱方式、抵抗加熱方式、誘導加熱方式ヒートロール伝熱方式などがあげられ、特に制限するものではないが、設備費、設備の簡素化を考慮した場合、ヒートロール伝熱方式が好ましい。

つぎに、P E T - B O フィルムを金属板にラミネートする際のラミネートロールの表面温度も本発明における重要な因子である。すなわち、ラミネートロールの表面温度は80～200℃、より好ましくは100～180℃の範囲内にコントロールしてやる必要がある。ラミネートロールの表面温度が80℃以下の場合は、ラミネート時に気泡が入りやすく、ひとたび気泡が入ると再加熱処理を施しても改善されない。これは、予めP E T - B O フィルムに塗布された該組成物が、ラミネート工程において、金属板表面とP E T - B O フィルムとの反応性が異なるためと考えられる。す

なわち、予め PET-B0 フィルムに塗布された該組成物をラミネートする際、金属板表面は 220 ~ 260 °C の高温に加熱されており該組成物は容易に金属板表面と反応しやすくなる。一方、 PET-B0 側の温度は、ラミネートロールの表面温度が低ければ低い程、 PET-B0 フィルムと組成物界面の温度は低下し、重合体組成物と PET-B0 フィルムとの反応性は低下してくる。従って、80 °C 以下のロール表面温度では、 PET-B0 フィルム表面に塗布された組成物が金属板とのみよく反応し、 PET-B0 フィルムとの反応性が小さいため、 PET-B0 フィルムから金属板へ転写され、その結果、組成物と PET-B0 フィルムとの界面に気泡が入りやすくなるものと考えられる。

一方、ラミネートロールの表面温度が 200 °C 以上になると、気泡等の発生は全くないが、 PET-B0 フィルムの二軸配向結晶がくずれやすくなり、加工耐食性が低下してくる。ラミネートロールの材質は、クロムめっきコール、セラミック

ロール、ゴムロールいずれも使用可能であるが、高速で美観にラミネートするためには、ゴムロールが好ましい。ゴムロールのゴム材質については、特に規制するものではないが、熱伝導性、耐熱性に優れたシリコーンロールが好ましい。

〔実施例〕

以下、実施例にて詳細に説明する。

実施例 1

板厚 0.21 mm の冷延鋼板を 70 g/m² の水酸化ナトリウム溶液中で電解脱脂し、 100 g/m² の硫酸溶液で酸洗し、水洗した後、無水クロム酸 60 g/m² 、フッ化ナトリウム 3 g/m² の溶液中で、電流密度 20 A/dm² 、電解液温度 50 °C の条件下で陰極電解処理を施し、ただちに 80 °C の温水を用いて湯洗し乾燥した。このように処理された巾 300 mm の帯状電解クロム酸処理鋼板の両面に、つぎに示す条件で処理された PET-B0 フィルムを、つぎに示す条件で連続的にラミネートした。

PET-B0 フィルム 25 μm

(商品名: ルミラー 東レ(株) 製)

塗布重合体組成物の乾燥塗布量	1.0 g/m ²
(エポキシ樹脂(エポキシ当量 3000) 80 部)	
パラクレゾール系レゾール	20 部
重合体組成物の乾燥温度	120 °C
鋼板の加熱方法	ヒートロール加熱
ラミネート直前の鋼板温度	245 °C
ラミネートロール	シリコンロール
ラミネートロールの表面温度	max 164 °C
ラミネート後の冷却方法	徐冷

実施例 2

実施例 1 と同様の冷延鋼板を、実施例 1 と同様の前処理を施した後、硫酸錫 25 g/m² 、フェノールスルファン酸 (60% 水溶液) 15 g/m² 、エトキシ化 α-ナフートルスルファン酸 2 g/m² の電解液を用い、電流密度 20 A/dm² 、電解液温度 40 °C の条件で、錫 0.3 g/m² の錫めっきを施し、水洗乾燥した。得られた巾 300 mm の帯状錫めっき鋼板の両面に、つぎに示す条件で処理された PET-B0 フィルムを、つぎに示す条件で連続的にラミネートした。

PET-B0 フィルム 16 μm

(商品名: ルミラー、東レ(株) 製)

塗布重合体組成物の乾燥塗布量 1.5 g/m²

(エポキシ樹脂(エポキシ当量 2500) 70 部)
(ポリアミド樹脂 (Versamid 115) 30 部)

重合体組成物の乾燥温度 100 °C

鋼板の加熱方法 ヒートロール加熱

ラミネート直前の鋼板温度 240 °C

ラミネートロール シリコンロール

ラミネートロールの表面温度 max 190 °C

ラミネート後の冷却方法 徐冷

実施例 3

実施例 1 と同様の冷延鋼板を、実施例 1 と同様の前処理を施した後、塩化ニッケル (6 水塩) 40 g/m² 、硫酸ニッケル (6 水塩) 250 g/m² 、ホウ酸 40 g/m² からなるワット浴を用いて、電流密度 10 A/dm² 、浴温 45 °C の条件で、0.6 g/m² のニッケルめっきを施した。水洗後、重クロム酸ソーダ 30 g/m² の溶液中で、電流密度 10 A/dm² 、電解液温度 45 °C の条件でクロメート処理

を施し、水洗、乾燥した。得られた巾300mmの帯状ニッケルめっき鋼板の両面に、つぎに示す条件で処理されたPET-B0フィルムを、つぎに示す条件で連続的にラミネートした。

PET-B0フィルム	50 μm
(商品名:ダイヤホイル、ダイヤホイル(株)製)	
塗布重合体組成物の乾燥塗布量	4.5 g/m ²
(共重合ポリエステル樹脂(バイロン200)80部)	
(ウレタン樹脂(コロネットL))	20部
重合体組成物の乾燥温度	80 °C
鋼板の加熱方法	ヒートロール加熱
ラミネート直前の鋼板温度	225 °C
ラミネートロール	シリコンロール
ラミネートロールの表面温度 max	90 °C
ラミネート後の冷却方法	徐冷

実施例4

板厚0.30mmのアルミニウム板を30g/lの炭酸ソーダ溶液中で陰極電解脱脂し、水洗後、リン酸60g/l、クロム酸10g/l、フッ化ナトリウム5g/lからなる浴を用いて、浴温25°C

比較例1

実施例1と同様の鋼板、PET-B0フィルム重合体組成物を用いて、ラミネートロールの表面温度を除いて、他の条件は実施例1と同じ条件で連続的にラミネートした。

ラミネートロールの表面温度 max 65 °C

比較例2

実施例1と同様の鋼板、PET-B0フィルム重合体組成物を用いて、ラミネートロールの表面温度を除いて、他の条件は実施例1と同じ条件で連続的にラミネートした。

ラミネートロールの表面温度 max 208 °C

比較例3

実施例2と同様の鋼板、PET-B0フィルム重合体組成物を用いて、重合体組成物の乾燥塗布量を除いて、他の条件は実施例2と同じ条件で連続的にラミネートした。

エポキシ樹脂/ポリアミド樹脂の乾燥塗布重量
0.05 g/m²

比較例4

で浸漬処理後、水洗、乾燥した。得られた巾300mmの帯状アルミニウム板の両面に、つぎに示す条件で処理されたPET-B0フィルムを、つぎに示す条件で連続的にラミネートした。

PET-B0フィルム	12 μm
(商品名:ルミラー、東レ(株)製)	
塗布重合体組成物の乾燥塗布量	20 g/m ²
(エポキシ樹脂(エポキシ当量3000)70部)	
(ユリヤ樹脂	30部
重合体組成物の乾燥温度	140 °C
アルミニウム板の加熱方法	ヒートロール加熱
ラミネート直前のアルミニウム板の温度	
	250 °C
ラミネートロール	シリコンロール
ラミネートロールの表面温度 max	120 °C
ラミネート後の冷却方法	徐冷

実施例4と同様のアルミニウム板、PET-B0フィルム重合体組成物を用いて、ラミネート温度を除いて、他の条件は実施例4と同じ条件で連続的にラミネートした。

ラミネート直前のアルミニウム板の温度

280 °C

得られたポリエステル樹脂フィルム被覆金属板は、次に示す試験法で評価し、その結果を第1表に示した。

(1) 金属板のめっき量測定

蛍光X線法でめっき量、皮膜量を測定した。

(2) 金属板とポリエステル樹脂フィルムの接着力

ポリエステル樹脂フィルム被覆金属板を直径80mmの円板に打ち抜き、較り比2.0で円筒状カッブに較り加工を施した後、100°Cの沸騰水中で1hr熱水処理を施した後、胸部におけるポリエステル樹脂フィルムの剥離程度を、剥離なしを5点、全面剥離を1点として5段階に分けた。

(3) ポリエステル樹脂フィルム被覆金属板の加

工性

ポリエスチル樹脂フィルム被覆金属板を上記(2)項に示した絞り比2.0の円筒状カップを作成し、そのカップ内に3%NaClを20ml充填し金属板の端面を陰極とし、液中に陽極としてカーボン電極を挿入し、6.5V、10Ωの直流回路を作成し、通電電流を測定した。

(4) ポリエスチル樹脂フィルム被覆金属板の耐食性

ポリエスチル樹脂フィルム被覆金属板を直径110mmの円板に打ち抜き、まず最初に絞り比1.51で円筒状カップ絞りを施し、ついで絞り比1.20で再絞り加工を施した円筒状カップ(全絞り比1.81)を作成した。本カップ中に市販のツナドレッシング内容物をリパックし、120℃で90分加熱殺菌処理を施した後、直ちに真空セル中に移し50℃で6ヶ月の貯蔵テストを行った。貯蔵テスト後フィルムと金属板の剥離状況および金属板の腐食状況を肉眼観察により行った。

〔発明の効果〕

かくして得られた片面あるいは両面にP E T - B O フィルムをラミネートした金属板は、加工耐食性に優れているため、缶蓋、絞り缶などの厳しい加工耐食性が要求される容器用材料として適用することができるばかりでなく、さらには、建材部材、電機品部材としても適用できるものである。

特許出願人
代理出願人

東洋鋼板株式会社
小林 正



第1表 本発明実施例の特性

実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		比較例1		比較例2		比較例3		比較例4	
金属板	鋼板	鋼板	鋼板	鋼板	鋼板	鋼板	鋼板	鋼板	鋼板	鋼板	鋼板	鋼板	鋼板	鋼板	鋼板
	* ¹ Cr ⁰ 0.11	Ni 0.06	P 0.013	C _r ⁰ 0.11	C _r ⁰ 0.11	P 0.013									
	* ¹ Cr ⁰ 0.11	* ¹ B _n 0.3	C _r ⁰ 0.004	C _r ⁰ 0.016	C _r ⁰ 0.016	B _n 0.3	C _r ⁰ 0.016								
ポリエスチル樹脂 フィルムの厚さ(μm)	25	16	16	16	16	12	12	25	25	26	16	12	12	12	12
外観(ラミネート性) フィルムの厚さ(μm)	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
透電力	6	4	6	5	5	3~5 (気泡部分は 3)	5	3~5 (気泡部分は 3)	5	1~2 (気泡部分の 厚さ)	1~2 (気泡部分の 厚さ)	1~2 (気泡部分の 厚さ)	1~2 (気泡部分の 厚さ)	1~2 (気泡部分の 厚さ)	
透電電流(mA)	透電せず	透電せず	透電せず	透電せず	透電せず	透電せず	透電せず	透電せず	透電せず	0.3mA	0.3mA	0.3mA	0.3mA	0.3mA	0.3mA
貯蔵テスト 結果	フィルムの 透電力	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	気泡部直近の 透電力低下	気泡部直近の 透電力低下	気泡部直近の 透電力低下	気泡部直近の 透電力低下	気泡部直近の 透電力低下	気泡部直近の 透電力低下
	金属板の 貯蔵 状況	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	全面腐食	全面腐食	全面腐食	全面腐食	全面腐食	全面腐食

注 *¹ Cr⁰は金属クロムを、C_r⁰はクロム水和物化物中のクロムを示す。
*2 めっきされたB_nの大部分は加熱によって鉄-錫合金となる。